

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298401

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.CI.

C08L 59/00
C08K 5/25

(21)Application number : 09-124794

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : NAKAGAWA MASAO
UENO YOSHIYUKI

(54) OXYMETHYLENE (CO)POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give a molding having reduced loss of weight at high temperatures, coloration and the elution of formaldehyde and being excellent in fatigue resistance, abrasion properties and dimensional stability by using an oxymethylene (co)polymer and a hydrazide compound as the essential components.

SOLUTION: This composition comprises an oxymethylene (co)polymer being desirably a copolymer of a cyclic oligomer of formaldehyde with a 2-6 C cyclic ether and/or a cyclic acetal, more desirably a trioxane/ethylene oxide copolymer comprising 90-99 mol.% recurring units of the formula: -OCH₂- and 1-10 mol.% monomer units of the formula: -OCH₂CH₂- and derived from ethylene oxide and 0.01-5 mass % based on the total of both, hydrazide compound (e.g. adipic acid dihydrazide) being desirably at least one 4-12 C aliphatic dihydrazide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The oxy-methylene (**) polymerization body composition object which makes an oxy-methylene (**) polymer (A) come to contain a hydrazide compound (B) as an indispensable component.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose hydrazide compound (B) is aliphatic series dihydrazide of one or more sorts of carbon numbers 4-12.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 whose content of (B) is 0.01 - 5 mass % based on the sum total mass of (A) and (B).

[Claim 4] Claims 1-3 whose (A) is the annular oligomer of formaldehyde, the cyclic ether of carbon numbers 2-6, and/or a copolymer with an annular acetal are the constituents of a publication either.

[Claim 5] The Plastic solid of (A) with which it comes to fabricate an oxy-methylene (**) polymer (A) in the heating melting condition under existence of a hydrazide compound (B).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the oxy-methylene (**) polymer constituent excellent in thermal stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a heat stabilizing agent of an oxy-methylene (**) polymer, conventionally Cyanoguanidine, Amidines, such as cyano-3-methylguanidine, a dicyandiamide, guanidine, and aminoguanidine; A melamine, Triazine N-phenyl ureas, such as benzoguanamine and N-phenyl melamine, Ureas, such as an N and N'-diphenylurea; Phenylhydrazine, a diphenyl hydrazine, Hydrazines, such as a semicarbazone; Independent or copolymers, such as nylon 6, nylon 6, and 6, or independent or thing; which uses amide compounds, such as a copolymer, as an indispensable component of a polyamide guided from a divalent carboxylic acid and diamines, such as an adipic acid, a sebacic acid, and dimer acid, is known (for example, JP,63-112650,A —) JP,63-63741,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The depolymerization from an end group tends to break out, and since an oxy-methylene (**) polymer has the mass loss in quantity by the hot pyrolysis, and large coloring, it is performing end group processing for stabilization. Although making the oxy-methylene (**) polymer which carried out end group processing contain the above-mentioned nitrogen-containing compound system heatproof improver is known in order to raise thermal stability furthermore, it is still dissatisfied.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's etc. examining wholeheartedly the polymer constituent which solves the above-mentioned technical problem, the oxy-methylene (**) polymer containing a specific nitrogen-containing compound found out that there was little mass loss in quantity also in an elevated temperature, and there was little coloring, and reached this invention. That is, this invention is a Plastic solid of (A) with which the oxy-methylene (**) polymerization body composition object which makes an oxy-methylene (**) polymer (A) come to contain a hydrazide compound (B) as an indispensable component, and a list come to fabricate ** (A) in the heating melting condition under existence of ** (B).

[0005]

[Embodiment of the Invention] As an oxy-methylene (**) polymer (A) in this invention According to any one or more sorts of the trioxane which is formaldehyde or its annular oligomer, or tetra-oxane, and the need The ethylene oxide and propylene oxide in which these and copolymerization are possible, 1, 2-butylene oxide, The cyclic ether and/or the annular acetals of carbon numbers 2-6, such as 1 and 3-dioxolane the content of an oxy-methylene unit [as opposed to / are the oxy-methylene homopolymer or oxymethylene copolymer of a polymerization catalyst which is made to carry out the bottom polymerization of existence, and is obtained, and / the total quantity of an oxy-alkylene unit] — usually — more than 80 mol % — the thing beyond 90 mol % is mentioned preferably. Things desirable [among these] are the annular oligomer of formaldehyde, the cyclic ether of the above-mentioned carbon numbers 2-6, and/or a copolymer with an annular acetal, and especially a desirable thing is a formula. — It is OCH₂. — It is a trioxane-ethylene oxide copolymer containing 90-99 mol % of repeating units, and 1-10 mol % of monomeric units of formula-OCH₂CH₂- guided from ethylene oxide. The copolymer is excellent in thermal resistance.

[0006] The above-mentioned oxy-methylene (**) polymer (A) is obtained by the well-known approach. For example, cyclic ether or annular acetals, such as a trioxane, ethylene oxide, and dioxolane, are mixed, 3 ****-ized boron coordination compounds, such as % of a 0.01-0.1-mol 3 ****-ized boron diethylether complex and a 3 ****-ized boron methanol complex, are added to a trioxane, and a polymerization is carried out under existence of a solvent or un-existing. Reaction temperature is usually 50-90 degrees C, and 10 minutes —

reaction-time 5 hours. Solvents, such as a cyclohexane, toluene, and benzene, are suitable for a solvent. A polymerization reaction usually stops by adding trivalent organic phosphorous compound; such as JP,60-90250,A, such as fatty amine; screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGIZA rates, such as tree n butylamine and triethylamine, or hindered amine; triphenyl phosphine given in JP,63-63741,A, a diethyl butyl phosphine, phosphorous acid triphenyl, and phosphorous acid tritolyl. Since the end after a polymerization has the hydroxyl which is easy to disassemble, various end stabilizing treatment is usually performed. For example, the approach of carrying out terminal modification of the end hydroxyl of a polymer with reactant compounds, such as an acetic anhydride and an isocyanate compound, and the approach of making it stability by hydrolysis are learned. However, when the above-mentioned trivalent organic phosphorous compound is added as a halt agent, an end stabilizing treatment process is unnecessary and desirable.

[0007] from the usefulness of the Plastic solid with which the number average molecular weight of the oxy-methylene (**) polymer (A) used for this invention is obtained — desirable — 5,000-200,000 — it is 10,000-100,000 more preferably.

[0008] As a hydrazide compound (B) in this invention, the hydrazide compound guided from the monocarboxylic acid of aliphatic series or aromatic series, dicarboxylic acid, or hydroxy acid of carbon numbers 1-20 is mentioned. As an example, KARUBO hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, Dodecanoic acid hydrazide, tetradecane acid hydrazide, hexadecane acid hydrazide, Aliphatic series, such as octadecanoic acid hydrazide and salicylic-acid hydrazide, or aromatic series mono-hydrazide; Succinic-acid dihydrazide, Adipic-acid dihydrazide, pimelic-acid dihydrazide, suberic-acid dihydrazide, Aliphatic series, such as azelaic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecane JIOHIDORAJIDO, and isophthalic acid dihydrazide, or aromatic series dihydrazide; is mentioned, and these may be used independently or may use two or more sorts together. Things desirable [among these] are aliphatic series dihydrazide of carbon numbers 4-12, such as the adipic-acid dihydrazide from the magnitude of a heat stabilization effect, pimelic-acid dihydrazide, suberic-acid dihydrazide, azelaic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, and dodecane JIOHIDORAJIDO. By adding (B), there are few falls of the coloring-proof nature at the time of the elevated temperature of (A), and reduction in mass decreases.

[0009] the content of the above (B) in the oxy-methylene (**) polymer constituent of this invention — the sum total mass of (A) and (B) — being based — desirable — 0.01-5 mass % — more — desirable — 0.02-2 mass % — it is 0.02-1 mass % especially preferably. If the content of (B) has a large reduction of the mass under an elevated temperature and exceeds 5 mass % under by 0.01 mass % coloring of an oxy-methylene (**) polymer will become large.

[0010] The polymer (**) constituent of this invention the specified quantity of the oxymethylene copolymer (A) obtained by the above-mentioned well-known approach A hydrazide compound (B), The well-known heat-resistant improver besides additive (C) [which is others by the need; An antioxidant, The stabilizing agent of others, such as an ultraviolet ray absorbent; with], such as inorganic bulking agent; pigment; antifungal agent; such as lubricant; glass fibers, such as a silica, a wax, and fatty acid ester, talc, and a mica It can obtain with a mixer or extruders, such as a roll mold, the Banbury mold, and a Henschel type, by carrying out homogeneity mixing by the usual method of mixing or kneading. It is the approach of carrying out preliminary mixing of (B) and other additives (C), and introducing this reserve mixture into an oxy-methylene (**) polymer (A) by the supply throat of an extruder preferably, among these approaches. Other above-mentioned additives (C) can be blended in the range to 5 mass % of the total mass of the constituent of this invention.

[0011] As an example of other above-mentioned well-known heat-resistant improvers Cyanoguanidine, cyano-3-methylguanidine, a dicyandiamide, Amidines, such as guanidine and aminoguanidine; A melamine, benzoguanamine, Triazine, such as N-phenyl melamine; N-phenyl urea, N, Ureas, such as an N'-diphenylurea; Phenylhydrazine, a diphenyl hydrazine, Hydrazines, such as a semicarbazone; Independent or copolymers, such as nylon 6, nylon 6, and 6, Or amide compound; guided from a divalent carboxylic acid and diamines, such as an adipic acid, a sebacic acid, and dimer acid, such as independent or a copolymer of a polyamide, is mentioned. It is indicated by JP,62-190248,A, JP,63-112650,A, JP,63-63741,A, etc. the loadings in the case of using together (B) and these well-known nitrogen-containing compound system heatproof improvers (C1) — (A) from the heat-resistant improvement effectiveness, and (B) — and (C1) (B) based on sum total mass — and (C1) a content — desirable — 0.01-5 mass % — it is 0.02-2 mass % more preferably. Moreover, as a well-known heat-resistant improver, the alkali-metal salt or alkaline-earth-metal salts of an inorganic acid, such as the aliphatic series monochrome of carbon numbers 2-9, JI, tricarboxylic acid, aroma aliphatic series of carbon numbers 7-9 or aromatic carboxylic acid, a hydroxide, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, are also mentioned to except (C1).

[0012] As an example of the above-mentioned anti-oxidant, they are phenols, such as G beta-naphthol, n-butyl-para aminophenol, isobutyl-para aminophenol, a phenyl SARISHI rate, and para hydroxydiphenyl, 2,2-

methylene bis (4-methyl-t-butylphenol), and a hexamethylene glycol screw (JP,60-11550,A, such as 3 and 5-G t-butyl-4-hydroxy hydronium cinnamate, and steric hindrance nature phenols given in JP,60-902500,A are mentioned.).

[0013] After carrying out beating of the constituent of this invention mechanically and making it into a grain, a chip, a flake, or powder, it is fabricated in the heating melting condition by the desired configuration using the usual briquetting machines, such as injection molding or extrusion molding, press forming, casting, compression molding, blow molding, inflation processing, calendering, and T-die processing. Since the constituent of this invention has good thermal stability, there is little reduction in mass also at the time of heating melting, and it has little coloring. Moreover, the thermal stability improved similarly can be obtained also by the approach of adding (B) to (A) at the time of heating melting of (A).

[0014] The acquired Plastic solid is used for the application of an electron and an electrical part, autoparts, opportunity components, building materials and a pipe fitting, a car and a vessel ingredient, a container, daily necessities, etc.

[0015]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this. % is [following] mass % The section is the mass section.

[0016] The trioxane 9000 section (100 mols) was taught to the kneader who has the impeller of 12 examples, and it heated and dissolved at 60 degrees C. The ethylene oxide 220 section (five mols) and the 3 ***-ized boron diethylether complex (25% of contents) 8.5 section were added, and the polymerization was performed for 30 minutes to the bottom of churning. The rough oxymethylene copolymer 9000 section was obtained. this, the triphenyl phosphine 0.8 section was added in the methylene copolymer 1000 section, and homogeneity mixing was carried out. [rough] The adipic-acid dihydrazide 3 section, 2, and 2'-methylenebis (4-methyl-t-butylphenol) 5 section and the calcium-hydroxide 1 section were added to this, with the lab PURASUTO mill, it kneaded for 30 minutes at 190 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the oxymethylene copolymer constituent of this invention was obtained.

[0017] Instead of the adipic-acid dihydrazide of two to example 6 example 1, sebacic-acid dihydrazide (example 2), dodecane JIOHIDORAJIDO (example 3), isophthalic acid dihydrazide (example 4), propionic-acid hydrazide (example 5), and dodecanoic acid hydrazide (example 6) were added, same actuation was performed, and the oxymethylene copolymer constituent of this invention was obtained.

[0018] Instead of the adipic-acid dihydrazide of one to example of comparison 4 example 1, the polyamide (example 4 of a comparison) guided from additive-free (example 1 of a comparison) and cyanoguanidine (example 2 of a comparison), benzoguanamine (example 3 of a comparison), and a dimer acid-hexamethylenediamine was added respectively, homogeneity kneading was carried out similarly, and the oxymethylene copolymer constituent was obtained.

[0019] The following approach estimated the oxymethylene copolymer constituent of example of trial 1 examples 1-6, and the examples 1-4 of a comparison. The result is shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

	MFI	質量減少率 %	着色防止性 ppm	抽出ホルムアルデヒド量	
				加熱前	加熱後
実施例1	8.3	1.2	70	110	560
実施例2	8.4	1.1	72	120	650
実施例3	8.4	1.3	71	110	680
実施例4	8.8	1.6	67	130	780
実施例5	8.9	1.6	68	130	720
実施例6	8.9	1.7	68	140	730
比較例1	18.5	12.1	58	450	2350
比較例2	10.2	3.2	60	280	1720
比較例3	9.9	3.1	61	270	1650
比較例4	11.2	2.9	61	230	1680

[0021] Melt flow index (MFI) : It measured with the extrusion plastometer. A Measuring condition is temperature 190 degrees C, load The flow rate per 10 minutes shows by 2160g. A smaller numeric value shows that there is little decomposition.

Mass percentage reduction: The sample was heated in 230-degree C oven, and the mass percentage reduction of the 60 minutes after was measured. A smaller numeric value is excellent.

Coloring tightness: It heated in oven for 230 degree-Cx 60 minutes, and the brightness by Hunter was measured. A larger numeric value is excellent.

The amount of extract formaldehyde: 100g of samples of the oxymethylene copolymer constituent of the back before heating in oven with a temperature of 230 degrees C for 60 minutes is added to 100ml distilled water, and reflux heating is carried out by boiling temperature for 60 minutes. 0.1-N potassium hydroxide solution neutralizes an extract solution, and Last pH is recorded. 50ml of 1-N sodium-sulfite solutions is added in the neutralized solution, and it titrates with 0.1-N sulfuric acid until it returns to the first pH subsequently to before recorded. The value of the amount of extract formalin is computed by the degree type. A smaller numeric value is excellent.

The amount of formaldehyde (ppm) = $(TxNx30000) / W$ type, T=sulfuric-acid titration value (ml) Normality W=sample mass of N=sulfuric acid (g)

[0022]

[Effect of the Invention] The oxy-methylene (**) polymer constituent of this invention has little reduction of hot mass, and there is little coloring. There is little formaldehyde extracted and it has become the polymer presentation which is hard to decompose with heat. Since it has the above-mentioned effectiveness, the Plastic solid demonstrates the outstanding fatigue strength, a wear property, and dimensional stability, and is useful for applications, such as an electron and an electrical part, and autoparts, as a Plastic solid of metal components substitution.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298401

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 L 59/00

C 08 K 5/25

識別記号

F I

C 08 L 59/00

C 08 K 5/25

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平9-124794

(22)出願日

平成9年(1997)4月28日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 中川 正男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 上野 義之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 オキシメチレン(共)重合体組成物

(57)【要約】

【課題】 熱安定性に優れたオキシメチレン(共)重合
体組成物を提供する。

【解決手段】 オキシメチレン(共)重合体に、ヒドロ
ジド化合物を必須成分として含有させてなるオキシメチ
レン(共)重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレン(共)重合体(A)に、ヒドラジド化合物(B)を必須成分として含有させてなるオキシメチレン(共)重合体組成物。

【請求項2】 ヒドラジド化合物(B)が、1種以上の炭素数4～12の脂肪族ジヒドラジドである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (A)と(B)の合計質量に基づいて、(B)の含量が0.01～5質量%である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 (A)がホルムアルデヒドの環状オリゴマーと炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとの共重合体である請求項1～3のいずれか記載の組成物。

【請求項5】 ヒドラジド化合物(B)の存在下、オキシメチレン(共)重合体(A)が加熱溶融状態で成形されてなる(A)の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱安定性に優れたオキシメチレン(共)重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、オキシメチレン(共)重合体の熱安定化剤としてシアノグアニジン、シアノ-3-メチルグアニジン、ジシアンジアミド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアミン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N,N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6,6などの単独もしくは共重合体、またはアジビン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物を必須成分とするもの；などが知られている（例えば特開昭63-112650号公報、特開昭63-63741号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 オキシメチレン(共)重合体は、末端基からの解重合が起きやすく、高温における熱分解による質量減量、および着色が大きいため、安定化のための末端基処理を行っている。さらに熱安定性を高めるため、末端基処理をしたオキシメチレン(共)重合体に、上記の含窒素化合物系耐熱向上剤を含有させているが、まだ不満足である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決する重合体組成物について、鋭意検討した結果、特定の含窒素化合物を含有するオキシメチレン(共)重合体は、高温においても質量減量が少なく、着色が少ないことを見いだし本発明に到達した。すなわち本発明

は、オキシメチレン(共)重合体(A)に、ヒドラジド化合物(B)を必須成分として含有させてなるオキシメチレン(共)重合体組成物、並びに、該(B)の存在下、該(A)が加熱溶融状態で成形されてなる(A)の成形体である。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明におけるオキシメチレン(共)重合体(A)としては、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーであるトリオキサンもしくはテトラオキサンのいずれか1種以上と、必要により、これらと共に重合可能な、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキソランなどの、炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとを、重合触媒の存在下重合させて得られる、オキシメチレン単独重合体またはオキシメチレン共重合体であって、オキシアルキレン単位の合計量に対するオキシメチレン単位の含量が、通常80モル%以上、好ましくは90モル%以上のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、上記の炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとの共重合体であり、特に好ましいものは、式- OCH_2- の反復単位90～99モル%と、エチレンオキシドから誘導される式- OCH_2CH_2- の単量体単位1～10モル%を含有する、トリオキサン-エチレンオキシド共重合体である。その共重合体は耐熱性に優れている。

【0006】 上記のオキシメチレン(共)重合体(A)は、公知の方法で得られる。例えば、トリオキサンとエチレンオキシド、ジオキソランなどの環状エーテルまたは環状アセタールとを混合し、トリオキサンに対し0.01～0.1モル%の三つ化ほう素ジエチルエーテル錯体、三つ化ほう素メタノール錯体などの三つ化ほう素配位化合物を加えて、溶剤の存在下、または不存在下で重合される。反応温度は、通常50～90°C、反応時間10分～5時間である。溶剤はシクロヘキサン、トルエン、ベンゼンなどの溶剤が適当である。重合反応は、通常、トリ-n-ブチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)オギザレートなどの特開昭60-90250号公報または特開昭63-63741号公報記載のヒンダードアミン類；トリフェニルホスフィン、ジエチルブチルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリトリルなどの三価の有機リン化合物；を添加することによって停止される。重合後の末端は、分解し易いヒドロキシル基を有するため、通常種々の末端安定化処理が行われる。例えば、重合体の末端ヒドロキシル基を、無水酢酸、イソシアナート化合物などの反応性化合物で末端変性する方法、および加水分解により安定にする方法が知られている。しかし上記の三価の有機リン化合物を停止剤として添加すると、末端安定化処

理工程が不要で好ましい。

【0007】本発明に用いるオキシメチレン(共)重合体(A)の数平均分子量は、得られる成形体の有用性から、好ましくは5,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000である。

【0008】本発明におけるヒドラジド化合物(B)としては、炭素数1~20の、脂肪族または芳香族の、モノカルボン酸、ジカルボン酸またはオキシカルボン酸から誘導されるヒドラジド化合物が挙げられる。具体例としては、カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、ドデカン酸ヒドラジド、テトラデカン酸ヒドラジド、ヘキサデカン酸ヒドラジド、オクタデカン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジドなどの脂肪族または芳香族モノヒドラジド；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ビメリン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族または芳香族ジヒドラジド；が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、熱安定化効果の大きさから、アジピン酸ジヒドラジド、ビメリン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドなどの、炭素数4~12の脂肪族ジヒドラジドである。(B)を添加することにより、(A)の高温時の耐着色性の低下が少なく、質量の減少が少なくなる。

【0009】本発明のオキシメチレン(共)重合体組成物における上記(B)の含量は、(A)と(B)の合計質量に基づいて、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.02~2質量%、特に好ましくは0.02~1質量%である。(B)の含量が0.01質量%未満では、高温下での質量の減少が大きく、5質量%を超えると、オキシメチレン(共)重合体の着色が大きくなる。

【0010】本発明の(共)重合体組成物は、例えば、上記の公知の方法で得られたオキシメチレン共重合体、(A)の所定量を、ヒドラジド化合物(B)と、必要により他の添加剤(C)【他の公知の耐熱向上剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤などのその他の安定化剤；シリカ、ワックス、脂肪酸エステルなどの滑剤；ガラス繊維、タルク、マイカなどの無機充填剤；顔料；防カビ剤；など】とともに、ロール型、バンパリー型、ヘンシェル型などの混合機あるいは押し出し機で、混合もしくは混練するといった通常の方法で均一混合することによって得ることができる。これらの方法のうち、好ましくは、(B)と他の添加剤(C)とを予備混合し、この予備混合物を押し出し機の供給スロートでオキシメチレン(共)重合体(A)に導入する方法である。上記の他の添加剤(C)は、本発明の組成物の全質量の5質量%ま

での範囲で配合することができる。

【0011】上記の他の公知の耐熱向上剤の具体例としては、シアノグアニジン、シアノ-3-メチルグアニジン、ジシアンジアミド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6,6などの単独もしくは共重合体、またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物；が挙げられ、特開昭62-190248号公報、特開昭63-112650号公報および特開昭63-63741号公報などで開示されている。(B)とこれらの公知の含窒素化合物系耐熱向上剤(C1)を併用する場合の配合量は、耐熱向上効果から、(A)。

(B)および(C1)の合計質量に基づく、(B)および(C1)の含量が、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.02~2質量%である。また、公知の耐熱向上剤としては、(C1)以外に、炭素数2~9の脂肪族モノ、ジ、トリカルボン酸、炭素数7~9の芳香脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、水酸化物、塩酸、硫酸などの無機酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩も挙げられる。

【0012】上記酸化防止剤の例としては、ジ-β-ナフトール、n-ブチル-p-アミノフェノール、イソブチル-p-アミノフェノール、フェニルサリシレート、p-ヒドロキシジフェニルなどのフェノール類、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-t-ブチルフェノール)、ヘキサメチレングリコールビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメートなどの特開昭60-11550号公報、特開昭60-902500号公報記載の立体障害性フェノール類が挙げられる。

【0013】本発明の組成物は、機械的に細断して、粒状、チップ、フレークもしくは粉状とした後、加熱溶融状態で、例えば射出成形もしくは押し出し成形、プレス成形、注型、圧縮成型、ロー成形、インフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ加工などの通常の成型機を用いて所望の形状に成形される。本発明の組成物は熱安定性が良好であるので、加熱溶融時にも、質量の減少が少なく、着色が少ない。また、(B)を(A)の加熱溶融時に(A)に添加する方法でも、同様に改善された熱安定性を得ることができる。

【0014】得られた成形体は、電子・電気部品、自動車部品、機会部品、建材・配管部品、車両・船舶材料、容器、日用品などの用途に使用される。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する

が、本発明はこれに限定されるものではない。以下%は質量%である。部は質量部である。

【0016】実施例1

2枚の攪拌羽根を有するニーダーにトリオキサン900部(100モル)を仕込み、60°Cに加熱し融解した。エチレンオキシド220部(5モル)、および三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体(含有量25%)8.5部を加えて、攪拌下に30分間重合を行った。粗オキシメチレン共重合体9000部を得た。この粗オキシメチレン共重合体1000部に、トリフェニルホスフィン0.8部を添加し、均一混合した。これにアジビン酸ジヒドラジド3部、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-*t*-ブチルフェノール)5部、水酸化カルシウム1部を加え、ラボプラスミルにて、窒素雰囲気下、190°Cにて30分間混練し、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0017】実施例2~6

実施例1のアジビン酸ジヒドラジドの代わりに、セバシ*

*ン酸ジヒドラジド(実施例2)、ドデカンジオヒドラジド(実施例3)、イソフタル酸ジヒドラジド(実施例4)、プロピオノ酸ヒドラジド(実施例5)、ドデカン酸ヒドラジド(実施例6)を添加して同様な操作を行い、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0018】比較例1~4

実施例1のアジビン酸ジヒドラジドの代わりに、無添加(比較例1)およびシアノグアニジン(比較例2)、ベンゾグアナミン(比較例3)、ダイマー酸-ヘキサメチレンジアミンから誘導されたポリアミド(比較例4)を各々添加し、同様に均一混練して、オキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0019】試験例1

実施例1~6および比較例1~4のオキシメチレン共重合体組成物を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	MFI	質量減少率%	着色防止性	抽出ホルムアルデヒド量	
				ppm 加熱前	ppm 加熱後
実施例1	8.3	1.2	70	110	560
実施例2	8.4	1.1	72	120	650
実施例3	8.4	1.3	71	110	680
実施例4	8.8	1.6	67	130	780
実施例5	8.9	1.6	68	130	720
実施例6	8.9	1.7	68	140	730
比較例1	18.5	12.1	58	450	2350
比較例2	10.2	3.2	60	280	1720
比較例3	9.9	3.1	61	270	1650
比較例4	11.2	2.9	61	230	1680

【0021】メルト・フロー・インデックス(MF

I)：押し出しプラスチックにより測定した。測定条件は、温度190°C、荷重2160gで10分あたりの流量で示す。小さい数値程分解が少ないことを示す。

質量減少率：230°Cのオーブン中で試料を加熱し、その60分後の質量減少率を測定した。小さい数値程優

れる。

着色防止性：230°C×60分間オーブン中で加熱し、ハンター白色度を測定した。大きい数値程優れる。

抽出ホルムアルデヒド量：温度230°Cのオーブンで60分加熱する前と後のオキシメチレン共重合体組成物の試料100gを100mlの蒸留水に加え、60分間沸騰温度で還流加熱する。抽出溶液を0.1N水酸化カ

リウム溶液で中和し、最終pHを記録する。中和した溶液に1N亜硫酸ナトリウム溶液50mlを添加し、次いで前に記録した最初のpHに戻るまで0.1N硫酸で滴定する。抽出ホルマリン量の値は、次式により算出される。小さい数値程優れる。

$$\text{ホルムアルデヒド量 (ppm)} = (T \times N \times 3000) / W$$

式中、T = 硫酸滴定量 (ml)

N = 硫酸の規定濃度

W = 試料質量 (g)

【0022】

【発明の効果】本発明のオキシメチレン(共)重合体組成物は、高温における質量の減少が少なく、着色が少ない。抽出されるホルムアルデヒドが少なく、熱によって分解し難い重合体組成になっている。上記効果を有することから、その成形体は、優れた疲労強さ、摩耗特性、寸法安定性を発揮し、金属部品代替えの成形体として、電子・電気部品、自動車部品などの用途に有用である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)